

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-373636
 (43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.CI.

H01M 2/16
 H01M 10/40

(21)Application number : 2002-131263

(71)Applicant : CELGARD INC

(22)Date of filing : 07.05.2002

(72)Inventor : WENSLEY GLEN C

(30)Priority

Priority number : 2001 851479 Priority date : 08.05.2001 Priority country : US

(54) SEPARATOR FOR POLYMER BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the conductivity of a covered separator for gel or polymer battery.

SOLUTION: This separator for lithium polymer battery comprise a membrane and a coating. The membrane has a first surface, a second surface, and two or more minute pores extending from the first surface to the second surface. The coating covers the membrane but is not filled in the minute pores. The coating contains a gel-forming polymer and a plasticizer, in a weight ratio which ranges from 1:0.5 to 1:3.

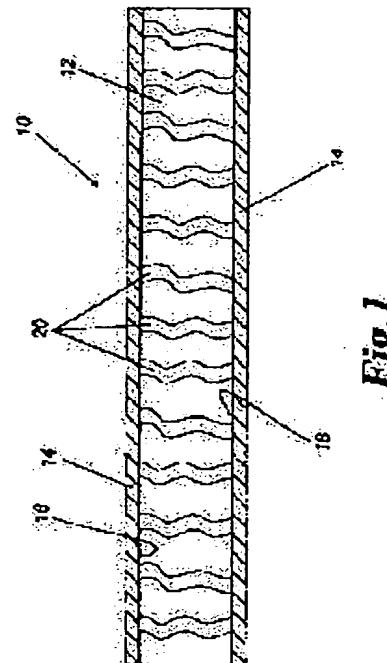


Fig.1

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-373636

(P2002-373636A)

(43)公開日 平成14年12月26日(2002.12.26)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 2/16
10/40

識別記号

F I

H 01 M 2/16
10/40

テマコード(参考)

L 5 H 02 1
B 5 H 02 9

審査請求 有 請求項の数20 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-131263(P2002-131263)

(22)出願日 平成14年5月7日(2002.5.7)

(31)優先権主張番号 09/851479

(32)優先日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 500108987

セルガード、インコーポレイテッド
アメリカ合衆国ノースカロライナ州28273,
シャーロット、サウス・レイクス・ドライ
ヴ 13800

(72)発明者 シー・グレン・ウェンズリー

アメリカ合衆国サウスカロライナ州29732,
ロック・ヒル、ブランダード・ペンド
1573

(74)代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一 (外2名)

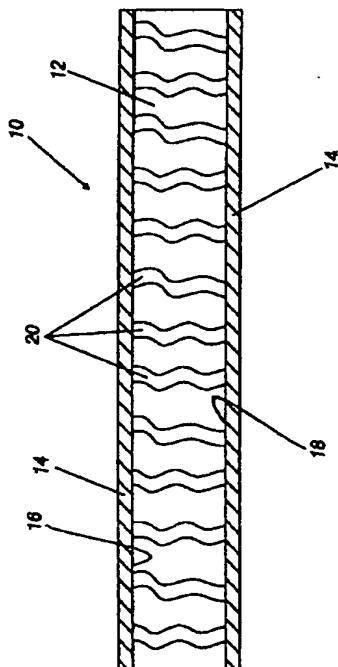
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマー電池用のセパレーター

(57)【要約】

【課題】 ゲルあるいはポリマー電池用の被覆されたセパレーターの電導性を改善する。

【解決手段】 膜とコーティングとを含んでなるリチウムポリマー電池用のセパレーターであって、該膜は第1の表面、第2の表面、及び該第1の表面から該第2の表面まで延びる複数の微小細孔を有し、該コーティングは該膜を被覆するが、該複数の微小細孔を充填しない。該コーティングは、ゲル形成性ポリマー及び可塑剤を1:0.5から1:3までの重量比で含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムポリマー電池用のセパレーターであって、

第1の表面、第2の表面、及び該第1の表面から該第2の表面まで延びる複数の微小細孔を有する膜と、該膜を被覆するが、該複数の微小細孔を充填しないコーティングであって、ゲル形成性ポリマー及び可塑剤を重量比で1:0.5から1:3まで含有するコーティングとを含んでなるセパレーター。

【請求項2】 上記コーティングが上記第1の表面と上記第2の表面とを被覆する請求項1に記載のセパレーター。

【請求項3】 上記ゲル形成性ポリマーがポリビニリデンフルオライドのコポリマーである請求項1に記載のセパレーター。

【請求項4】 上記ポリビニリデンフルオライドのコポリマーがコモノマーの含有量を約3～20重量%含む請求項3に記載のセパレーター。

【請求項5】 上記コモノマーの含有量が約7から15重量%まで含む請求項4に記載のセパレーター。

【請求項6】 上記コモノマーが、ヘキサフルオロプロピレン、オクトフルオロー-1-ブテン、オクトフルオロイソブテン、テトラフルオロエチレン、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項4に記載のセパレーター。

【請求項7】 上記ポリビニリデンフルオライドのコポリマーがポリビニリデンフルオライド:ヘキサフルオロプロピレンであって、該ヘキサフルオロプロピレンを約9重量%含む請求項6に記載のセパレーター。

【請求項8】 上記重量比が1:2である請求項1に記載のセパレーター。

【請求項9】 上記コーティングが0.4から0.9mg/cm²までの表面密度を有する請求項1に記載のセパレーター。

【請求項10】 上記コーティングが0.55から0.7mg/cm²までの表面密度を有する請求項9に記載のセパレーター。

【請求項11】 上記可塑剤が、フタレート系エスチル、環状カーボネート、ポリマー系カーボネート、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項1に記載のセパレーター。

【請求項12】 上記フタレート系エスチルがジブチルフタレートを含む請求項11に記載のセパレーター。

【請求項13】 上記環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項11に記載のセパレーター。

【請求項14】 上記膜が单層の微小多孔性膜である請求項1に記載のセパレーター。

【請求項15】 上記膜が多層の微小多孔性膜である請

求項1に記載のセパレーター。

【請求項16】 上記膜がポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン構造を有する3層セパレーターである請求項15に記載のセパレーター。

【請求項17】 上記膜がシャットダウン膜である請求項1に記載のセパレーター。

【請求項18】 上記膜が超高分子量ポリエチレンを含有する請求項1に記載のセパレーター。

【請求項19】 リチウムポリマー電池用のセパレーターを製造する方法であって、複数の微小細孔を有する微小多孔性膜を供給する工程と、

ゲル形成性ポリマー、可塑剤、及び溶媒を含んでなる溶液であって、該溶液の濃度が1重量%を超える溶液を供給する工程と、該膜の上に該溶液をコートする工程と、該溶液の溶媒を取り除く工程と、これによって該膜を被覆するが、該複数の微小細孔を充填しないコーティングを形成する工程とを含んでなる方法。

【請求項20】 上記溶液の濃度が約2から4重量%までの範囲である請求項19に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー電解質電池又はゲル電解質電池、例えば、リチウムポリマー電池用のセパレーターに関する。

【0002】

【従来の技術】ゲルポリマー電解質または固体ポリマー電解質を有する電池が既知である。米国特許第5,418,091号、第5,460,904号、及びLinden, D., 「Handbook of Batteries」、2版、McGrawHill, New York, NY (1995), 36.37～36.42頁を参照。微小多孔性膜がポリマー電解質電池の組み立て体で使用され得ることが示唆されてきた。米国特許第5,518,838号、第5,604,660号、第5,631,103号、第5,639,573号、第5,681,357号、第5,688,293号、第5,750,284号、第5,837,015号、第5,853,916号、第5,658,685号、第5,849,433号、第5,665,265号、第5,716,421号、及び第5,834,135号、Gozdz, A. の「Plastic Li-Ion (PLiON™) Rechargeable Cells with Bonded Microporous Separator」、Telecordia Report, 2000年4月、及びGozdz, A. らの「Fabrication and Performance Characteristics of Plastic Li

—Ion Batteries With Bonded Untreated Microporous Polyolefin Separators», 198th Meeting of the Electrochemical Society, 2000年10月, 22~27日を参照。特に、このような電池での使用に設計されたセパレーター、すなわち被覆された微小多孔性膜が既知である。1998年1月30日出願の米国特許出願番号第09/016,024号、及び1998年4月20日の優先権を主張するWO99/54953号を参照。

【0003】WO99/54953号は、微小多孔性膜と、解離型リチウムイオンを有する化合物を含有する無可塑で、多孔性の有機ポリマーのコーティングとを含んでなる複合電解質を開示している。この無可塑のコーティングは膜の細孔に部分的に侵入している。この多孔性の有機ポリマーはポリビニリデンフルオライドであってもよい。これらの例において、コーティングがポリエチレンオキシド(PEO)である場合には細孔容積の15%が充填され、コーティングがポリビニリデンフルオライド(PVDF)である場合には細孔容積の35%が充填され、そしてコーティングがポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である場合には細孔容積の20%が充填されていた。

【0004】米国特許第5,518,838号及び第5,604,660号は、多孔性セパレーター中に含浸された固体ポリマー電解質を含んでなる電解質システムを開示している。

【0005】米国特許第5,631,103号は、不活性な充填剤(例えば、ポリマーまたは無機材料)の均一な混合物とゲル形成性ポリマーとを含んでなるが、微小多孔性膜を含まない電解質システムを開示している。

【0006】米国特許第5,639,573号は、微小多孔性膜とゲル形成性ポリマーを含んでなる電解質システムを開示しており、このゲル形成性ポリマーは「細孔中に部分的に、また好ましくは細孔を貫通して延びている」。また、図2も参照。また、米国特許第5,681,357号、第5,688,293号、第5,750,284号、第5,837,015号、及び第5,853,916号、及び1998年1月30日出願の米国特許出願番号第09/016,024号も参照。

【0007】米国特許第5,658,685号及び第5,849,433号は、ゲル形成性ポリマーと不活性ポリマーのポリマーブレンドを含んでなるが、微小多孔性膜を含まない電解質システムを開示している。

【0008】米国特許第5,665,265号は、不織布と、この不織布の繊維間に延びたゲル化ポリマーとを含んでなる電解質システムを開示している。

【0009】米国特許第5,716,421号及び第5,843,153号は、微小多孔性膜とゲル化ポリマーとを含んでなる電解質システムであって、「ゲル化ポ

リマーと電解質がこの細孔中に浸透しているか、あるいは押し込まれている」ことを開示している。

【0010】一部の電池製造者の方では、液体電解質からゲルあるいは固体電解質に移行する要望が存在する。この移行への一つの理由は、ゲルあるいは固体電解質で作製されたセルが種々の形状に成形可能であることである。もう一つの理由は、電解液の漏洩を防止することである。しかしながら、この移行は、ゲルあるいは固体電解質の電導性が液体電解質の電導性よりも非常に劣るという事実により妨げられてきた。ゲルあるいは固体電解質の低電導性を補うためには、より厚さの薄い電解質が必要とされる。しかしながら、厚さの薄い電解質は、機械的強度が低いために電池の製造に不利である。従つて、電池製造者は妥協せざるを得なかった。この妥協とは、電解質中に微小多孔性膜を包含することである。微小多孔性膜を包含することにより、これらの電池の製造が可能になった。前記Gozdzを参照。当初、ゲル形成性ポリマーは膜の細孔を充填しなければならないことが示唆された。米国特許第5,639,573号、第5,681,357号、第5,688,293号、第5,716,421号、第5,750,284号、第5,837,015号、及び第5,853,916号を参照。後になって、ゲル形成性ポリマーは、膜の細孔を部分的に充填しなければならないことが示唆された。PCT WO99/54953号を参照。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】これらのセパレーターは性能が良いが、ゲルあるいはポリマー電池用のこれらの被覆されたセパレーターの電導性を改善し続けるニーズがなお存在する。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムポリマー電池用のセパレーターである。このセパレーターは膜とコーティングとを含んでなる。この膜は、第1の表面、第2の表面、及び第1の表面から第2の表面まで延びる複数の微小細孔を有する。コーティングは膜を被覆するが、複数の微小細孔を充填しない。このコーティングは、ゲル形成性ポリマーと可塑剤を1:0.5から1:3までの重量比で含有する。

【0013】

【発明の実施の形態】図面を用いて本発明を説明する目的から、現時点での好ましい形態を図面に示す。しかしながら、本発明は、図示された正確な配置や機器に限定されないということを理解されたい。

【0014】図面(同様の符号は同様の要素を指す)を参照すると、図1に、ポリマー電池用のセパレーター10を示す。セパレーター10は微小多孔性膜12とコーティング14とを含んでなる。膜12は、第1の表面16、第2の表面18、及び複数の微小細孔20を有する。コーティング14は表面16及び18上に配置され

る。コーティング14は膜12を被覆するが、複数の微小細孔20を充填しない。38ミクロン未満の厚さのセバレーター10は、好ましくは20未満、最も好ましくは4~12の範囲のマクマリン(MacMulin)数(ここに引用することにより本明細書の一部となすものとする米国特許第4,464,238号を参照)を有する。

【0015】コーティング14は膜12を被覆するが、微小細孔20を充填しない。後でこの電池を電解質の添加により活性化する時に、細孔20が液体電解質により充填されてもよいように、コーティング14が膜12を被覆する。したがって、活性化されたセルにおける使用時において、このセバレーターは、充填されていない細孔20内に液体電解質を包含することにより、充填された細孔を有するセバレーターよりも、電導性が改善される。膜の表面で細孔の開口を被覆するコーティングは、細孔20中に電解液を保持するが、イオンがそこを通じて移動することを可能とする。このゲル形成性ポリマーの比較的に薄いコーティングは、イオン移動に対して小さな抵抗しかもたらないので、ゲルが充填された細孔を有するセバレーターと比較すると、このセバレーターと電解質の全体の電導性は改善される。加えて、この細孔をゲル形成性ポリマーで充填しないことにより、このセバレーターのシャットダウン機能は阻害されない、すなわち細孔の閉塞は、この細孔中のゲル形成性ポリマーにより妨げられない。

【0016】被覆とは、コーティング14が実質的に細孔20中に侵入も、充填もしないことをいう。例えば、コーティング(すなわち、PVDF:HFP)は、細孔容積の30%以下、好ましくは細孔容積の10%以下、最も好ましくは細孔容積の0%を充填する。

【0017】膜12はいかなる微小細孔膜でもよい。膜12は対称膜または非対称膜であってもよい。膜12はポリオレフィンでできてもよい。例示のポリオレフィンは、限定ではないが、ポリエチレン(PE)、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、ポリプロピレン(PP)、ポリメチルベンゼン(PMP)、前出のいずれかのコポリマー、及びこれらの混合物を含む。膜12は、乾式延伸プロセス(登録商標CELGARDプロセスとしても知られる)または溶媒プロセス(ゲル押出しまたは相分離プロセスとしても知られる)のいずれかによって作製されてもよい。膜12は、300秒/100cc(好ましくは200秒/100cc、最も好ましくは150秒/100cc)以下の空気透過性(ガーリー、Gurley)、5から500ミクロン(μ)(好ましくは10から100ミクロンまで、最も好ましくは10から50ミクロンまで)の範囲の厚さ、0.01から10ミクロン(μ)(好ましくは0.02から0.5ミクロン、最も好ましくは0.02から0.5ミクロン)の範囲の細孔直径、及び35から85%(好ましくは40

から80%)の範囲の多孔性の特性を有してもよい。膜12は、単層膜、3層膜(例えば、PP/PE/PPまたはPE/PP/PE)、または多層膜であってもよい。膜12は好ましくはシャットダウンセバレーターであり、例えば、ここに引用することにより本明細書の一部となすものとする米国特許第4,650,730号、第4,731,304号、第5,281,491号、第5,240,655号、第5,565,281号、第5,667,911号、米国特許出願番号第08/839,664号(1997年4月15日出願)、日本特許第2642206号及び日本特許出願番号第98395/1994号(1994年5月12日出願)、第7/56320号(1995年3月15日出願)、及び英国特許出願番号第9604055.5号(1996年2月27日)を参照。膜12は、CELGARD Inc.(Charlotte, North Carolina, 米国)、Asahi Chemical Industry Co. ; LTD. (Tokyo, 日本)、Tonen Corporation (Tokyo, 日本)、Ube Industries (Tokyo, 日本)、及びNittoDenko K. K. (Osaka, 日本)から市販されている。

【0018】コーティング14は、ゲル形成性ポリマーと可塑剤を1:0.5から1:3まで、最も好ましくは1:2の重量比で含有する。このコーティングの表面密度は、0.4から0.9mg/cm²、好ましくは0.55から0.7mg/cm²である。

【0019】ゲル形成性ポリマーは、限定ではないが、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリウレタン、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルビロリドン、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、前出のいずれかのコポリマー及びこれらの組み合わせから選ばれる。コモノマー選択の一つの基準は、ホモポリマーの表面エネルギーを改善するコモノマーの能力である。表面エネルギーは、少なくとも、膜上へコポリマーをコートするのに影響するコポリマーの溶解度、電池製造との結果生じる性能に影響する膜へのコポリマーの接着、及びセバレーター中へ液体電解質を吸収するのに影響するコーティングの濡れ性に影響を与える。好適なコモノマーは、限定ではないが、ヘキサフルオロプロピレン、オクトフルオロー-1-ブテン、オクトフルオロイソブテン、及びテトラフルオロエチレンを含む。コモノマーの含有量は、好ましくは3から20重量%、最も好ましくは7から15重量%の範囲である。好ましくは、このゲル形成性ポリマーは、ポリビニリデンフルオライドのコポリマーである。好ましくは、このPVDFコポリマーは、ポリビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー(PVDF:HFP)であり、最も

好ましくは、このPVDF:HFP比は91:9である。このPVDFコポリマーは、Elf Atochem (Philadelphia, PA, 米国)、Solvay SA (Brussels, ベルギー)、及びKureha Chemical Industries, LTD (Ibaraki, 日本)から市販されている。好ましいPVDF:HFPコポリマーは、Elf AtochemのKYNAR 2800である。

【0020】可塑剤は、ゲル形成性ポリマーと相溶し（すなわち、相互に溶解する、あるいは相分離しない）、微量（例えば、当初のコーティング量の10～20%）で、電池化学的に有害な影響を及ぼさなく（スルホン、サルフェート、及び窒素を含有する可塑剤など）、かつ室温で流体であるか、あるいはTg（ガラス転移温度）<50°Cを有する材料から選ばれる。この可塑剤は、限定ではないが、フタレート系エステル、環状カーボネート、ポリマー系カーボネート、及びこれらの混合物から選ばれてもよい。フタレート系エステルは、限定ではないが、ジブチルフタレートから選ばれる。環状カーボネートは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、及びこれらの混合物から選ばれる。ポリマー系カーボネートは、限定ではないが、ポリビニレンカーボネート、及び線状プロピレンカーボネートから選ばれる。

【0021】被覆されたセパレーターの製造において、膜は、ゲル形成性ポリマー、可塑剤、及び溶媒の溶液によりコートされる。コートはいかなる方法によっても行なわれてもよいが、浸漬コーティングが好ましい。溶媒は、限定ではないが、メチルエチルケトン(MEK)、

アセトン、N-メチルピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、ジメチルホルムアミド及びこれらの組み合わせから選ばれる。コーティングが膜を被覆するように膜をコートするためには、いくつかの因子の考慮が必要とされる。ゲル形成性ポリマーは、できるだけ高い分子量と、できるだけ高いクーン(Kuhn)長さとを有すべきである。高い分子量と高いクーン長さ(ポリマーの剛性の目安)の組み合わせは、溶解ポリマーの「球」を生み出すと考えられる。膜はできるだけ小さい直径の細孔を有すべきである。この溶液の濃度は、1重量%以上、好ましくは1から5重量%までの範囲内、最も好ましくは2から4重量%までの範囲内でなければならない。これらの濃度で、ポリマーの「球」はからみ合い、物理的に細孔中に入ることができないと考えられる。

【0022】本発明は、本発明の精神または本質的な属性を逸脱することなく、他の特定の形態で具体化されてもよく、従って発明の範囲を示すものとして、上記の明細書よりもむしろ添付の請求の範囲が参照されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリマー電池用のセパレーターを示す概略図である。

【符号の説明】

- 10 ポリマー電池用のセパレーター
- 12 膜
- 14 コーティング
- 16、18 表面
- 20 微小細孔

【図1】

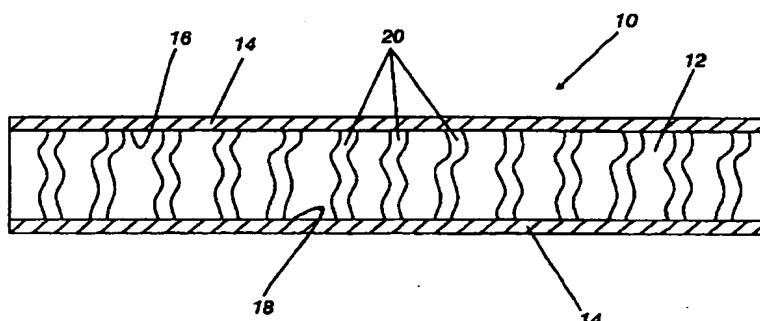


Fig.1

:(6) 002-373636 (P2002-0836

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 BB12 BB13 CC04 EE04 EE15
EE33 EE37 HH01 HH04
5H029 AJ06 AM03 AM07 AM16 CJ06
CJ12 CJ13 DJ04 DJ13 DJ17
HJ01 HJ02 HJ07